

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-26872  
(P2000-26872A)

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 1 0 L	1/18	C 1 0 L 1/18	Z 4 H 0 1 3
	1/22	1/22	B
			B
			D

審査請求 有 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平10-211756	(71)出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成10年7月9日(1998.7.9)	(72)発明者	岸田 正幸 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72)発明者	太田 義久 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72)発明者	松家 英彦 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		Fターム(参考)	4H013 CC01 CE02 CE03

(54)【発明の名称】 燃料油添加剤および燃料油組成物

(57)【要約】

【課題】 低硫黄含量でも低添加量で優れた潤滑性を発揮すると同時に、酸化安定性、水分離性、防錆性の面でも優れた性能を発揮する低硫黄燃料油用添加剤および低硫黄燃料油組成物を提供する。

【解決手段】 溶解度パラメーター (S P 値) が 8. 0 ～ 9. 6、H L B 値が 0. 5 ～ 1. 7、分子量が 2 0 0 ～ 3 5 0、酸価 (A V) が 1 3 0 ～ 2 5 0、ヨウ素価が 6 0. 0 ～ 1 8 8. 0 である潤滑性向上剤 (A) と連鎖移動定数が 0. 0 0 1 ～ 1 0 0、S P 値が 8. 0 ～ 1 2. 0 である老化防止剤 (B) を必須成分とする、硫黄含量が 0. 0 5 重量% 以下の低硫黄燃料油用添加剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶解度パラメーター（SP値）が8.0～9.6、HLB値が0.5～1.7、分子量が200～350、酸価（AV）が130～250、ヨウ素価が60.0～188.0である潤滑性向上剤（A）と連鎖移動定数が0.001～100、SP値が8.0～12.0である老化防止剤（B）を必須成分とする、硫黄含量が0.05重量%以下の低硫黄燃料油用添加剤。

【請求項2】 （A）がオレイン酸、リノール酸、リノレン酸からなる高級脂肪酸混合物であり、（A）／（B）の重量比が1／0.5～1／0.0001である請求項1記載の燃料油添加剤

【請求項3】 （B）がナフチルアミン系化合物、ジフェニルアミン系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、アミン混合品、キノリン系化合物、ヒドロキノン誘導体、モノフェノール系化合物、ビス、トリス、ポリフェノール系化合物、チオビスフェノール系化合物、サリチル酸誘導体、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、から選ばれる1種以上である請求項1及び2記載の燃料油添加剤。

【請求項4】 さらに防錆剤（C）を含有してなる請求項1～3のいずれか記載の燃料油添加剤。

【請求項5】 さらに流動性向上剤（D）を含有して成る請求項1～4のいずれか記載の燃料油添加剤。

【請求項6】 硫黄含量0.05重量%以下の低硫黄燃料油と請求項1～5のいずれか記載の燃料油添加剤とから成り、該添加剤を20～300重量ppm含有して成る燃料油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料油添加剤及び燃料油組成物に関し、特に軽油の潤滑特性を向上させ、かつ燃料噴射ポンプの摩耗防止に有効で、さらに凝結水によるエンジン内の発錆防止性を備えた燃料用添加剤、及び燃料油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境問題への関心の高まりから、世界各国でディーゼル車の排ガス規制の強化と共に軽油中の硫黄含有量の低減が進められている。日本では1997年10月から硫黄含量が0.05重量%以下に規制強化された。その為、軽油基材について深度脱硫を行わなければならない、この過程において軽油中の潤滑性物質と一緒に除去され、潤滑性能が低下する事が知られている。ディーゼルエンジンの燃料噴射ポンプは軽油によって潤滑を行っているため、このような潤滑性の低下した軽油を使用すると、燃料噴射ポンプの異常摩耗、エンジンの回転不良などが起こるという事例が欧米諸国から報告されている。このような軽油の潤滑性低下に対して、ディーゼルエンジンの部品面からも対応されている

が、燃料面からの対応も要求され、検討が行われてきた。その結果、現在のところ、軽油に摩耗防止剤が添加されている。しかし、現在使用されている摩耗防止剤は、従来の軽油並みの潤滑性を付与するために必要な添加量が多く、石油会社にとって大きな負担となっている。また、自動車メーカー側では、この添加剤を添加することにより、エンジン内における凝結水が燃料と混合された際にエンジン部品に対する発錆の原因とならないかという心配がなされている。将来、さらに低硫黄化が進むことが予測され、より低添加量で有効に作用する添加剤の開発が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記観点から、特に硫黄含量が低減された軽油であっても、低添加量で優れた潤滑性能が維持され発錆など、ディーゼルエンジンの燃料噴射ポンプにトラブルを起こすことがない添加剤、及びこの添加剤を添加した燃料油組成物が必要とされている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこの課題を解決するために、硫黄含量が0.05重量%以下の低硫黄軽油に対して現在使用されている摩耗防止剤よりも低添加量で優れた潤滑性能を付与する添加剤、及び燃料油組成物について鋭意検討した結果、本発明にいたった。

【0005】すなわち本発明は、溶解度パラメーター（SP値）が8.0～9.6、HLB値が0.5～1.7、分子量が200～350、酸価（AV）が130～250、ヨウ素価が60.0～188.0である潤滑性向上剤（A）と連鎖移動定数が0.001～100、SP値が8.0～12.0である老化防止剤（B）を必須成分とする、硫黄含量が0.05重量%以下の低硫黄燃料油用添加剤を提供するものであり、さらに硫黄含量0.05重量%以下の低硫黄燃料油と該燃料油添加剤とから成り、該添加剤を0.002～0.10重量%含有して成る燃料油組成物を提供するものである。

【0006】

【発明の実施形態】以下に、本発明の実施の形態を説明する。本発明においてHLB値はグリフィンのHLB（「新・界面活性剤入門」三洋化成工業株式会社発行P128）によって算出される値であり、溶解度パラメーター（SP値）はFedors法[Polym. Eng. Sci. 14(2)152, (1974)]によって算出される値、連鎖移動定数はスチレンに対する60℃における値である。

【0007】潤滑性向上剤（A）のSP値は、通常8.0～9.6であり、好ましくは8.5～9.2である。HLB値は、通常0.5～1.7であり、好ましくは0.8～1.4である。Mwは通常200～350であり、好ましくは250～300である。AVは通常130～250であり、好ましくは140～185である。

ヨウ素価は通常60.0~188.0であり、好ましくは90~170である。これらの物性値のすべてを満足しない場合、燃料に対する溶解性の不良、添加剤の酸化安定性の不良、金属表面への吸着力の不都合、抗乳化性の悪化、水の抱きこみ性の進行、防錆性の低下などの問題が起こり、好ましくない。

【0008】潤滑性向上剤(A)としては、炭素数14~22の不飽和脂肪酸などが挙げられる。具体的にはモノ不飽和モノカルボン酸(ツズ酸、フィゼチリン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸など)、ジ不飽和モノカルボン酸(ソルビン酸、リノール酸、トランス-2、シス-4-デカジエン酸、トランス-10、トランス-12-オクタデカジエン酸など)、トリ不飽和モノカルボン酸(ヒラゴ酸、 $\alpha$ -エレオステアリン酸、 $\beta$ -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、 $\gamma$ -リノレン酸、ドコサトリエン酸、エイコサトリエン酸、など)、テトラ不飽和モノカルボン酸(モノクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、ドコサテトラエン酸、など)、ペンタ不飽和モノカルボン酸(エイコサペンタエン酸、イワシ酸など)などが挙げられる。これらの酸は単独で用いても良いし、配合しても良い。

【0009】潤滑性向上剤(A)として、好ましくはオレイン酸、リノール酸、リノレン酸から成る混合物であり、(A)/(B)の重量比としては1/0.5~1/0.0001であり、この範囲を下回ると潤滑性向上剤の劣化が激しくなり、上回ると添加効率が悪くなり、経済的に不利である。

【0010】老化防止剤(B)のステレンに対する60℃における連鎖移動定数は、通常0.001~100であり、好ましくは0.01~60である。SP値は、通常8.0~12.0であり、好ましくは8.5~11.0である。これらの物性値を外れると、溶解性不良、酸化安定性の不良などの問題が起こり、好ましくない。

【0011】老化防止剤(B)としては、アミン系化合物、キノリン系化合物、フェノール系化合物、その他の化合物などが挙げられる。アミン系化合物の具体例としては、ナフチルアミン系化合物(フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミンなど)、ジフェニルアミン系化合物(p-(p-トルエン・スルホニルアミド)-ジフェニルアミン、4,4'-( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとアセトンの高温反応性製品、ジフェニルアミンとアセトンの低温反応性製品、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンの低温反応品、ジフェニルアミンとジイソブチレンの反応生成品、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、p, p'-ジオクチル・ジフェニル

ルアミン、オクチル化ジフェニルアミンの混合物、置換ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンの混合物、アラルキル化ジフェニルアミンによるアルキル及びアラルキル置換フェノールの混合物、ジフェニルアミン誘導体など)、p-フェニレンジアミン系化合物(N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、フェニルヘキシル-p-フェニレンジアミンなど)、ヒンダードアミン系化合物(ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体など)などが挙げられる。キノリン系化合物の具体例としては、ヒドロキノリン系化合物(ヒドロキノン=モノメチルエーテルなど)、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが挙げられる。フェノール系化合物の具体例としては、モノフェノール系化合物(ブチルヒドロキシアニソール、スチレン化フェノール、アルキル化フェノールなど)、ビスフェノール系化合物(2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、アルキル化ビスフェノールなど)、ヒンダードフェノール系化合物(1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ヒンダードビスフェノールなど)などが挙げられる。その他のものの具体例としては、サリチル酸誘導体(フェニルサリシレート、p-第三ブチルフェニルサリシレートなど)、ベンゾフェノン系化合物(2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなど)、ベンゾトリアゾール系化合物(ベンゾトリアゾール誘導体など)などが挙げられる。該添加剤成分として、好ましいものとしては、ジフェニルアミン系化合物が挙げられる。

【0012】防錆性を付与したい場合には、防錆剤を添加することができ、防錆剤(C)の具体例としては、炭素数1~30の脂肪族アミン、炭素数1~30の脂肪族アミンの炭素数2~4のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。炭素数1~30の脂肪族アミンの具体例としては、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、オレイルアミンなどが挙げられる。炭素数1~30の脂肪族アミンの炭素数2~4のアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、エチルアミンのエチレンオキサイド付加物、エチルアミンのプロピレンオキサイド付加物、エチルア

ミンのブチレンオキサイド付加物、ドデシルアミンのエチレンオキサイド付加物、ドデシルアミンのプロピレンオキサイド付加物、ドデシルアミンのブチレンオキサイド付加物、オレイルアミンのエチレンオキサイド付加物、オレイルアミンのプロピレンオキサイド付加物、オレイルアミンのブチレンオキサイド付加物、モノエタノールアミンのブチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0013】低温流動性が必要な場合には流動点降下剤を添加でき、流動性向上剤(D)の具体例としては、EVA(エチレン酢酸ビニル)系流動点降下剤、ASA(アルケニルコハク酸)系流動点降下剤、PMA(ポリメタクリレート)系流動点降下剤などが挙げられる。EVA系流動点降下剤の具体例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体のフマル酸エステルグラフト物、エチレン-酢酸ビニル共重合体のマレイン酸エステルグラフト物、エチレン-酢酸ビニル-ベヘン酸ビニル3元共重合体、エチレン-酢酸ビニル-ベヘン酸ビニル3元共重合体のフマル酸エステルグラフト物、エチレン-酢酸ビニル-ベヘン酸ビニル3元共重合体のマレイン酸エステルグラフト物、エチレン-カルボン酸共重合体などが挙げられる。ASA系流動点降下剤としてはアルケニル基の炭素鎖長が8~50のアルケニルコハク酸アミドなどが挙げられる。PMA系流動点降下剤の具体例としては、アルキル基の炭素数が12~30のポリアルキルメタクリレート、アルキル基の炭素数が12~30のアルキルメタクリレート-スチレン共重合体などが挙げられる。

【0014】本発明の燃料油組成物は、各機能に応じて以下のものを添加してもよい。例えばさらに腐食防止性を付与する場合には腐食防止剤(例えばアルケニルコハク酸系防錆剤、アルケニルコハク酸のエステル系防錆剤)、清浄性を付与する場合には清浄剤(例えば、ジブチルアミンのエチレンオキサイド付加物、ブタノールのエチレンオキサイド付加物)を添加してもよい。

【0015】本発明における硫黄含量が0.05重量%以下の低硫黄化燃料油の具体例としては、低硫黄原油(たとえば、ミナス原油等南方系の原油)の通常の蒸留

で得られるJIS1号軽油、JIS2号軽油、JIS3号軽油、JIS特3号軽油;通常原油から水素化脱硫処理工程を経て製造される脱硫軽油;この脱硫軽油と直留軽油(水素化脱硫工程前の軽油)をブレンドして得られる軽油留分から製造されるJIS1号軽油、JIS2号軽油、JIS3号軽油、JIS特3号軽油が挙げられる。特に好ましくは、水素化脱硫処理工程を経て製造される脱硫軽油を50重量%以上使用して製造されるJIS1号軽油、JIS2号軽油、JIS3号軽油、JIS特3号軽油である。

【0016】0.05重量%以下の低硫黄化燃料油中に含まれる潤滑性向上剤(A)は通常20~300ppm、好ましくは30~150ppm、さらに好ましくは50~100ppmである。20ppm未満では潤滑性が不十分であり、300ppmを越えると添加効率が悪くなり経済性が損なわれる。

【0017】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0018】ディーゼル燃料油の潤滑性は、通常の摩擦摩耗評価のテーブル試験法、例えばファレックスブロックオンリング摩擦・摩耗試験機を用いた試験、BOCLE試験機を用いた試験(ASTM D5001)、SRV試験機(独国 オプチモル社製)を用いた試験、ディーゼル燃料油の潤滑性評価のために開発されたHFRR試験等により評価できる。特に、HFRR試験(英国PCSインスツルメンツ社製)による評価が実際の燃料ポンプの摩耗と相関が高いため、この試験機を用いて評価した。

【0019】燃料油組成物の水分離性および抗乳化性は、JIS K 2276「航空燃料油試験方法」の水溶解度試験方法により、評価できる。JIS K 2276に記載されているように、100mlの栓付きメスシリンダーに試料80ml、緩衝液20ml取り、所定の条件で振り混ぜ、静置後の緩衝液部分の容量変化および界面の状態、分離状態を表1、表2に従い評価した。

【0020】

【表1】

## 界面状態の評価

評価番号	界面状態
1	透明で清浄な状態
1 b	小さい透明な泡の占める面積が界面の50%以下で、小片、レース状又は膜状のものが無い状態。
2	小片、レース状又は膜状のものができている状態。
3	レース状のものが一面まばらに広がった状態、又は少量のかすができた状態。
4	レース状のものが厚く密集した状態、又は多量のかすができた状態

【0021】

【表2】

## 分離状態の評価

評価番号	分離状態
(1)	両層又は試料層上部に、乳化物又は沈殿物が全くない状態。
(2)	試料層に小さい気泡や水滴がある以外は、(1)と同じ状態。
(3)	両層若しくは試料層上部に、乳化物若しくは沈殿物がある状態、又は、水層若しくはメスシリンダー内壁に小敵がある状態。

【0022】ディーゼル燃料油の酸化安定性試験はISOT試験機を用いて行うことができ、実車におけるエンジン付着物発生の有無を表3に従って相対評価した。

錆止め試験法によって行った。評価は表4にしたがって行った。

【表4】

【0023】

【表3】

表価値	付着物発生状況
1	器壁に付着物がほとんどない
2	器壁に付着物がわずかに発生
3	器壁に付着物がうっすらと発生
4	器壁に付着物がべったりと発生

【0024】添加剤の防錆性はJIS K 2510

錆の程度	摘要
軽微	試験片の表面に直径1mm以下の錆の斑点が6個を越えない場合
中度	軽微以上で、試験片表面の5%以下に錆が認められる場合
強度	試験片表面の5%を超える錆が認められる場合

【0025】実施例で使用する添加剤（S1～3）および比較例で使用する添加剤（R1～3）の組成比を表5に示す。（ ）内の数値は添加剤に占める質量%を示す。

【0026】

【表5】

添加剤	組成／物性値
S1	(A) ; オレイン酸 (45)、リノール酸 (50) [SP ; 8. 8、HLB ; 1. 2、Mw ; 281、AV ; 200、ヨウ素価 ; 138] (B) ; オクチル化ジフェニルアミン (0. 1) [連鎖移動定数 ; 0. 9、SP ; 9. 5] (C) ; ドデシルアミンのエチレンオキシド2モル付加物 (4. 9)
S2	(A) ; ステアリン酸 (10)、オレイン酸 (39. 9)、リノール酸 (45) リノレン酸 (5) [SP ; 8. 8、HLB ; 1. 2、Mw ; 281、AV ; 200、ヨウ素価 ; 129] (B) ; オクチル化ジフェニルアミン (0. 1) [連鎖移動定数 ; 0. 9、SP ; 9. 5]
S3	(A) ; オレイン酸 (45)、リノール酸 (50) [SP ; 8. 8、HLB ; 1. 2、Mw ; 281、AV ; 200、ヨウ素価 ; 138] (B) ; オクチル化ジフェニルアミン (0. 1) [連鎖移動定数 ; 0. 9、SP ; 9. 5] (C) ; ドデシルアミン (2. 9) (D) ; エチレン-酢酸ビニル共重合体 (2)
R1	ドデシルコハク酸
R2	グリセリンモノオレート
R3	高級脂肪酸混合物

【0027】実施例1～5  
硫黄含量0. 05重量%のJIS2号相当のディーゼル燃料油に、S1～S3を30～100ppm溶解させ、表6のように実施例1～5の燃料油を作成した。得られた燃料油はいずれも透明で、カスミ等は確認されなかった。8種の燃料油について、温度60℃、ストローク長1mm、周波数50Hz、時間75分の条件でHFRR摩耗試験を行い、摩擦係数および摩耗痕の大きさを測定

した。また、同じく得られた燃料油についてJIS K 2776に記載の水溶解度試験方法に従い、水分離性と抗乳化性を評価した。さらにISOT試験（110℃、700rpm、8時間）による酸化安定性とJIS K 2510の錆止め試験による防錆性を測定した。この評価結果を表7に示す。

【0028】比較例1～2  
実施例と同様にR1～3のそれぞれを100ppmの濃

度で溶解させ比較例1～2の燃料油を作成し、HFRR法による摩耗試験およびJIS K 2776による水溶解度試験による、水分離性を評価した。さらにISO T試験(110℃、700rpm、8時間)による酸化安定性とJIS K 2510の錆止め試験による防錆性を測定した。あわせて、なにも添加しないディーゼル燃料油のみのブランク試験も行った。この評価結果を表7に示す。

【0029】

【表6】

実施例	添加剤	添加量 (ppm)
1	S1	100
2	S2	100
3	S2	70
4	S2	50
5	S3	70

  

比較例	添加剤	添加量 (ppm)
1	R1	100
2	R2	100
3	R3	100

【0030】

	HFRR	水分離性能(*)	酸化安定性	防錆性
	( $\mu\text{m}$ )			錆の有無   錆の程度
実施例1	290	0/1/(1)	1	有り   軽微
実施例2	285	0/1/(1)	1	有り   軽微
実施例3	300	0/1/(1)	1	有り   軽微
実施例4	320	0/1/(1)	1	有り   軽微
実施例5	290	0/1/(1)	1	有り   軽微
ブランク	560	0/1/(1)	1	有り   強度
比較例1	450	0/1b/(2)	1	有り   軽微
比較例2	480	0/1b/(2)	2	有り   強度
比較例3	300	0/1/(1)	4	有り   中度

(\*) 緩衝液部分の容量変化/界面状態/分離状態

【0031】

【発明の効果】本発明の燃料油添加剤および燃料油組成物は従来の添加剤と比較して低添加量で優れた潤滑性を

【表7】

発揮すると同時に、酸化安定性、水分離性、防錆性の面でも優れた性能を発揮している。